(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年1月19日(19.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/286753 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 17/358 (2006.01)　*B01J 29/06* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)　*C07B 61/00* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)　*C07C 21/18* (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)　*C07C 23/06* (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)　*C09K 5/04* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)　*C09K 13/00* (2006.01)
B01J 27/125 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/027340

(22) 国際出願日：　2022年7月12日(12.07.2022)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-117230　2021年7月15日(15.07.2021)　JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (**DAIKIN INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 江藤 友亮(**ETOU, Yuusuke**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 中村 新吾(**NAKAMURA, Shingo**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 松永 隆行(**MATSUNAGA, Takayuki**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ALKENE

(54) 発明の名称： アルケンの製造方法

(57) **Abstract:** The present disclosure addresses the problem of producing an alkene having a double bond in position 2 and having four or more carbons by means of isomerization. This method for producing an alkene having a double bond at position 2 and having four or more carbons includes a step in which an alkene having a double bond at position 1 and four or more carbons is made to undergo an isomerization reaction in the presence of a Lewis acid catalyst.

(57) 要約：本開示は、異性化に依り、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンを製造する事を課題とする。炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンを、ルイス酸触媒の存在下で、異性化反応させる工程を含む、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンの製造方法。

WO 2023/286753 A1

明　細　書

発明の名称 ： アルケンの製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、アルケンの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　非特許文献1には、アルカリ金属のフッ素化物を用いて、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンから、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン製造する方法が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Journal of Organic Chemistry USSR (English Translation) (1987) vol.23 P.1651, ISOMERIC COMPOSITION OF THE PRODUCTS FROM THE REACTION OF POLY- AND PERFLUORO-1-ALKENES WITH ALKALI-METAL FLUORIDES IN APROTIC SOLVENTS, Filyakova, T. I.; Kodess, M. I.; Peschanskii, N. V.; Zapevalov, A. Ya.; Kolenko, I. P.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本開示は、異性化に依り、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンを製造する事を課題とする。

課題を解決するための手段

[0005]　本開示は、以下の構成を包含する。

[0006]　項１．

炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンの製造方法であって、

炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンを、ルイス酸触媒の存在下で、異性化反応させる工程を含む、製造方法。

[0007]　項２．

1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（CF_3-CF=CF-CF_3）の製造方法で

あって、

1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（CF_2=CF-CF_2-CF_3）を、ルイス酸触媒の存在下で、異性化反応させる工程を含む、前記項1に記載の製造方法。

[0008] 項３．

前記異性化反応させる工程を、気相で行う、前記項1又は2に記載の製造方法。

[0009] 項４．

1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（CF_3-CF=CF-CF_3）；

1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（CF_2=CF-CF_2-CF_3）；及び

オクタフルオロシクロブタン（c-C_4F_8）；を含有する、組成物。

[0010] 項５．

エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、又はクリーニングガスとして用いられる、前記項4に記載の組成物。

発明の効果

[0011] 本開示に依れば、異性化に依り、効率良く、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンを製造する事が出来る。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書において、「含有」は、「含む（comprise）」、「実質的にのみからなる（consist essentially of）」、及び「のみからなる（consist of）」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「A～B」で示す場合、A以上B以下を意味する。

[0013] 本発明者等は、鋭意研究を行った結果、原料化合物である炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケン、好ましくは、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（CF_2=CF-CF_2-CF_3）を、異性化反応させる工程を、ルイス酸触媒の存在下で行う事に依り、効率良く、異性化反応を進める事が出来、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケン、好ましくは、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（CF_3-CF=CF-CF_3）を、高い転化率、収率及び／又は高

い選択率で製造出来る事を見出した。

[0014] 本開示は、かかる知見に基づき、更に研究を重ねた結果完成されたものである。

[0015] 本開示は、以下の実施形態を含む。

[0016] 本開示の炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンの製造方法は、炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンを、ルイス酸触媒の存在下で、異性化反応させる工程を含む。

[0017] 本開示の製造方法は、好ましくは、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンを、ルイス酸触媒の存在下で、異性化反応させる工程を含む、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンの製造方法である。

[0018] 本開示の製造方法は、好ましくは、前記異性化反応させる工程を、気相又は液相で行う。

[0019] 本開示の組成物は、

1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（CF_3-CF=CF-CF_3）；

1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（CF_2=CF-CF_2-CF_3）；及び

オクタフルオロシクロブタン（c-C_4F_8）；を含有する。

[0020] 本開示の組成物は、好ましくは、エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、又はクリーニングガスとして用いられる。

[0021] 本開示は、上記要件を満たす事に依り、効率良く、異性化反応が進み、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケン、好ましくは、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で、製造する事が出来る。

[0022] 本開示において、「転化率」とは、反応器に供給される原料化合物（炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケン）のモル量に対する、反応器出口からの流出ガスに含まれる原料化合物以外の化合物（炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケン等）の合計モル量の割合（mol%）を意味する。

[0023] 本開示において、「選択率」とは、反応器出口からの流出ガスにおける原

料化合物以外の化合物（炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケン等）の合計モル量に対する、当該流出ガスに含まれる目的化合物（炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケン）の合計モル量の割合（mol%）を意味する。

[0024] 本開示のアルケンの製造方法は、炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンを、ルイス酸触媒の存在下で、効率良く、異性化反応を進める事が出来、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で製造できる事が出来る。

[0025] （1）原料化合物

本開示の原料化合物は、炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンである。

[0026] 原料化合物のアルケンは、好ましくは、パーフルオロアルケンである。パーフルオロアルケンは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基を有するアルケンである。

[0027] 原料化合物のアルケンは、好ましくは、パーフルオロアルキル基を有する。

[0028] パーフルオロアルキル基は、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、好ましくは、炭素数1～20、より好ましくは、炭素数1～12、更に好ましくは、炭素数1～6、特に好ましくは、炭素数1～4、最も好ましくは、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基である。

[0029] パーフルオロアルキル基は、好ましくは、直鎖状、又は分枝鎖状のパーフルオロアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、好ましくは、トリフルオロメチル基（CF_3-）、及びペンタフルオロエチル基（C_2F_5-）である。

[0030] 原料化合物のアルケンは、効率良く、異性化反応が進み、目的化合物のアルケン、好ましくは、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で、製造する事が出来る点で、炭素数は4～8が好ましく、4がより好ましい。

[0031] 原料化合物のアルケンは、好ましくは、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンである。

[0032] 原料化合物の、炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンは、単独で用いる事も出来、2種以上を組合せて用いる事も出来る。市販品のアルケンを使用しても良い。

[0033] (2) 異性化反応

本開示の異性化反応させる工程は、触媒として、ルイス酸触媒を用いて、炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンを、異性化反応する。

[0034] 異性化反応させる工程は、原料化合物のアルケンは、効率良く、異性化反応が進み、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケン、好ましくは、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で、製造する事が出来る点で、好ましくは、炭素数4化合物（C_4化合物）～炭素数8化合物（C_8化合物）であり、より好ましくは、C_4化合物である。

[0035] 異性化反応させる工程は、ルイス酸触媒を用いて、原料化合物のアルケンは、好ましくは、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンであり、異性化される目的化合物のアルケンは、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンである。

[0036] ルイス酸触媒（フッ素化触媒、又は非フッ素化触媒）

本開示の異性化反応させる工程は、触媒として、ルイス酸触媒を用いて、原料化合物の、アルケンの異性化反応を行い、目的化合物の、異性化される炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケン（好ましくは、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（CF_3-CF=CF-CF_3））を製造する。

[0037] 異性化反応させる工程は、好ましくは、気相で行う。

[0038] 異性化反応させる工程は、触媒として、好ましくは、フッ素化ルイス酸触媒又は非フッ素化ルイス酸触媒を使用する。

[0039] ルイス酸触媒は、好ましくは、塩化アルミニウム触媒、酸化クロム触媒、アルミナ触媒、シリカアルミナ触媒、ゼオライト触媒等である。ルイス酸触

媒は、フッ素化されていないルイス酸触媒及びフッ素化されたルイス酸触媒のいずれも採用する。

[0040] 塩化アルミニウム触媒

塩化アルミニウム触媒は、フッ素化されていても良い。フッ素化塩化アルミニウムは、塩化アルミニウムをフッ素化剤と反応させる事に依り、得る事が出来る。

[0041] 酸化クロム触媒

酸化クロム触媒は、好ましくは、酸化クロムをCrO_mで表記した場合に、好ましくは、$1.5<m<3$であり、より好ましくは、$2<m<2.75$であり、更に好ましくは、$2<m<2.3$である。酸化クロムを$CrO_m \cdot nH_2O$で表記した場合に、nの値は、3以下が好ましく、1～1.5がより好ましい。

[0042] フッ素化された酸化クロム触媒は、好ましくは、酸化クロム触媒のフッ素化に依り調製する。フッ素化は、好ましくは、HF、フルオロカーボン等を用いて行う。フッ素化された酸化クロム触媒は、例えば、特開平05-146680号公報に記載されている方法に従って合成する。

[0043] アルミナ触媒

アルミナ触媒は、好ましくは、α-アルミナ、活性アルミナ等である。活性アルミナは、好ましくは、ρ-アルミナ、χ-アルミナ、κ-アルミナ、η-アルミナ、擬γ-アルミナ、γ-アルミナ、σ-アルミナ、θ-アルミナ等である。また、アルミナと別の化合物とを含む複合酸化物であっても良い。

[0044] 複合酸化物は、好ましくは、シリカアルミナ触媒である。シリカアルミナ触媒は、シリカ（SiO_2）及びアルミナ（Al_2O_3）を含む複合酸化物触媒であり、シリカ及びアルミナの総量を100質量%として、シリカの含有量は、好ましくは、20質量%～90質量%であり、より好ましくは、50質量%～80質量%の触媒を使用する。

[0045] アルミナ触媒及びシリカアルミナ触媒は、フッ素化する事に依り、より強い活性を示す。アルミナ触媒を、触媒反応に用いる前に、好ましくは、予めフッ素化してフッ素化アルミナ触媒として用いる。シリカアルミナ触媒を、

触媒反応に用いる前に、好ましくは、予めフッ素化してフッ素化シリカアルミナ触媒として用いる。

[0046] アルミナ触媒及びシリカアルミナ触媒をフッ素化するためのフッ素化剤は、好ましくは、F_2、HF等の無機フッ素化剤、ヘキサフルオロプロペン等のフルオロカーボン系の有機フッ素化剤等を用いる。

[0047] アルミナ触媒及びシリカアルミナ触媒をフッ素化する方法は、好ましくは、室温（25℃）～400℃程度の温度条件下で、大気圧下で、フッ素化剤を流通させてフッ素化する方法である。

[0048] ゼオライト触媒

ゼオライト触媒は、公知の種類のゼオライトを広く採用する。ゼオライト触媒は、好ましくは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の結晶性含水アルミノ珪酸塩である。ゼオライトの結晶形は、好ましくは、A型、X型、LSX型等である。ゼオライト中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属は、好ましくは、カリウム、ナトリウム、カルシウム、リチウム等が挙げられる。

[0049] ゼオライト触媒は、フッ素化する事に依り、より強い活性を示す。ゼオライト触媒を、触媒反応に用いる前に、好ましくは、予めフッ素化してフッ素化ゼオライト触媒として用いる。

[0050] ゼオライト触媒をフッ素化するためのフッ素化剤は、好ましくは、F_2、HF等の無機フッ素化剤、ヘキサフルオロプロペン等のフルオロカーボン系の有機フッ素化剤等を用いる。

[0051] ゼオライト触媒をフッ素化する方法は、好ましくは、室温（25℃）～400℃程度の温度条件下で、大気圧下で、フッ素化剤を流通させてフッ素化する方法である。

[0052] 酸化チタン触媒

酸化チタン触媒は、二酸化チタンを主成分とするものである事が好ましく、他の金属酸化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、硫化物等の様な不揮発性物質の一種又は二種以上が含まれていても良い。酸化チタン触媒中、二酸化チタンは、好ましくは、70質量%以上含まれる。

[0053] 二酸化チタンは、好ましくは、アナターゼ型二酸化チタンであり、比表面積は、好ましくは、5m²／g～100m²／gであり、細孔容積は、好ましくは、0.2mL／g～0.4mL／gである。触媒の形状は、好ましくは、球状に成形加工されているものである。例えば、CS-200、CS-300、CS-950等の市販されているものを使用する。

[0054] 触媒としては、異性化反応の活性が高く、反応の転化率をより大きくすると共に、触媒の劣化を低減し易く、長時間に亘って、異性化反応を行っても触媒の劣化を抑制し易い観点から、好ましくは、フッ素化された酸化チタン触媒を用いる。

[0055] 酸化チタン触媒

酸化鉄触媒は、好ましくは、酸化鉄、フッ化酸化鉄、フッ化鉄等の鉄触媒を用いる。

[0056] 上記触媒は、単独で用いる事が出来、2種以上を組合せて用いることが出来る。

[0057] 触媒のフッ素化

本開示の異性化反応させる工程は、触媒として、好ましくは、フッ素化された金属酸化物触媒を使用する。触媒をフッ素化する事に依り、触媒は、強い活性を示し、触媒の劣化を低減し易く、細孔容積を調整する事で、長時間に亘って、異性化反応を行っても触媒の劣化を抑制出来る。

[0058] 金属酸化物触媒をフッ素化する方法は、好ましくは、金属酸化物とフッ素化剤とを反応させる。具体的には、金属酸化物に対してフッ素化剤を流通させてフッ素化する。この際の金属酸化物としては、前記フッ素化された金属酸化物を構成する金属酸化物とする。

[0059] フッ素化剤は、好ましくは、ハイドロフルオロカーボン（R23：トリフルオロメタン、R32:ジフルオロメタン、R41：モノフルオロメタン）、ハイドロクロロフルオロカーボン（R22：クロロジフルオロメタン、R21：ジクロロモノフルオロメタン）、クロロフルオロカーボン（R13：クロロトリフルオロメタン、R11：トリクロロモノフルオロメタン）等である。フッ素化剤は、フッ化

水素と比較すると、フッ素化金属酸化物触媒の細孔容積が大きく成り易く、触媒の劣化を低減し易く、長時間上記の異性化反応をさせた場合の触媒の劣化を抑制し易い。フッ素化剤は、単独で用いる事が出来、2種以上を組合せて用いる事も出来る。

[0060] フッ素化の条件は、特に制限はないが、触媒の劣化を低減し易く、長時間に亘って、異性化反応を行っても、触媒の劣化を抑制し易い観点から、温度は、好ましくは、50℃～600℃であり、より好ましくは、100℃～500℃である。

[0061] フッ素化の条件は、同様の理由から、圧力は、好ましくは、0kPa～1,000kPaであり、より好ましくは、0.1kPa～500kPaである。

[0062] フッ素化の条件は、同様の理由から、時間は、好ましくは、0.1時間～24時間であり、より好ましくは、1時間～12時間である。

[0063] 触媒の使用例

本開示の異性化反応させる工程は、触媒の中でも、転化率、選択率及び収率の観点から、好ましくは、フッ素化若しくは非フッ素化酸化クロム触媒、フッ素化若しくは非フッ素化アルミナ触媒等を用いる。

[0064] 触媒は、フッ素化若しくは非フッ素化ルイス酸触媒を使用する場合は、好ましくは、担体に担持させる。担体、好ましくは、炭素、アルミナ（Al_2O_3）、ジルコニア（ZrO_2）、シリカ（SiO_2）、チタニア（TiO_2）等である。炭素は、活性炭、不定形炭素、グラファイト、ダイヤモンド等を用いる。

[0065] 異性化反応させる工程は、触媒の存在下に、原料化合物を異性化反応させる時は、好ましくは、触媒を固体の状態（固相）で、原料化合物を接触させる。触媒の形状は、粉末状とする事ができ、好ましくは、ペレット状の方が気相連続流通式の反応に採用する。

[0066] 触媒のBET法により測定した比表面積（以下、「BET比表面積」と言うこともある。）は、好ましくは、通常10m^2／g～3,000m^2／gであり、より好ましくは、10m^2／g～2,500m^2／gであり、更に好ましくは、20m^2／g～2,000m^2／gであり、特に好ましくは、30m^2／g～1,500m^2／gである。触媒のBET比表面積が、前

記範囲にある場合、触媒の粒子の密度が小さ過ぎる事がない為、効率良く異性化反応を進める事が出来、より高い転化率、収率及び／又は高い選択率で、目的化合物を得る事が出来る。

[0067] 異性化反応の反応温度

本開示の異性化反応させる工程において、反応温度の下限値は、原料化合物から、より効率的に異性化反応を進行させて、転化率をより向上させ、目的化合物を、より高い選択率で得る事が出来る観点から、好ましくは、10℃以上であり、より好ましくは、20℃以上であり、更に好ましくは、30℃以上である。

[0068] 異性化反応させる工程は、異性化反応の上限値は、異性化反応を、より効率的に進行させて、転化率をより向上させ、目的化合物を、より高い選択率で得る事が出来る観点、且つ反応生成物が分解又は重合する事による選択率の低下をより抑制する観点から、好ましくは、200℃以下であり、より好ましくは、150℃以下であり、更に好ましくは、100℃以下である。

[0069] 異性化反応させる工程は、好ましくは、室温（25℃程度）の反応温度である。

[0070] 異性化反応の反応時間

本開示の異性化反応させる工程は、異性化反応させる反応時間は、例えば気相流通式を採用する場合には、原料化合物の触媒に対する接触時間（W／F）［W：金属触媒の重量（g）、F：原料化合物の流量（cc／sec）］は、異性化反応依る転化率が特に高く、目的化合物を、より高収率及び高選択率に得る事が出来る観点から、好ましくは、1g・sec.／cc～120g・sec.／ccであり、より好ましくは、5g・sec.／cc～60g・sec.／ccであり、更に好ましくは、10g・sec.／cc～50g・sec.／ccである。上記のW/Fは特に気相流通式反応を採用した場合の反応時間を特定したものである。

[0071] バッチ式反応を採用する場合も、接触時間を適宜設定する事が出来る。

[0072] 上記接触時間は、原料化合物（基質）及び触媒が接触する時間を意味する。

[0073] 異性化反応の反応圧力

本開示の異性化反応させる工程は、異性化反応させる反応圧力は、異性化反応を、より効率的に進行させる点から、好ましくは、-0.05MPa～2MPaであり、より好ましくは、-0.01MPa～1MPaであり、更に好ましくは、常圧～0.5MPaである。

[0074] 本開示において、圧力について特に表記が無い場合は、圧力はゲージ圧とする。

[0075] 異性化反応の反応容器

本開示の異性化反応させる工程は、原料化合物と触媒とを投入して、異性化反応させる反応器は、上記温度及び圧力に耐え得るものであれば、形状及び構造は特に限定されない。異性化反応させる反応器は、好ましくは、縦型反応器、横型反応器、多管型反応器等である。異性化反応させる反応器の材質は、好ましくは、ガラス、ステンレス、鉄、ニッケル、鉄ニッケル合金等である。

[0076] 気相反応

本開示の異性化反応させる工程は、好ましくは、気相反応に依り、反応器に原料化合物（基質）を連続的に仕込み、反応器から目的化合物を連続的に抜き出す流通式及びバッチ式のいずれの方式によっても実施する事が出来る。

[0077] 目的化合物が反応器に留まると、異性化反応の進行が抑制される事から、好ましくは、流通式で実施する。

[0078] 気相連続流通式

本開示の異性化反応させる工程は、好ましくは、気相で行い、より好ましくは、固定床反応器を用いた気相連続流通式で行う。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡略化できると共に、経済的に有利である。

[0079] 異性化反応させる工程は、異性化反応を行う際の雰囲気は、触媒の劣化を抑制する点から、好ましくは、不活性ガス雰囲気下、フッ化水素ガス雰囲気下等である。不活性ガスは、好ましくは、窒素、ヘリウム、アルゴン等であ

る。不活性ガスの中でも、コストを抑える観点から、好ましくは、窒素を用いる。不活性ガスの濃度は、好ましくは、反応器に導入される気体成分の0モル%～50モル%とする。

[0080] 異性化反応させる工程は、触媒に合わせて反応温度と反応時間（接触時間）とを適宜調整する事で、目的化合物をより高い選択率で得る事が出来る。

[0081] （3）目的化合物

本開示の目的化合物は、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケン（異性化されたアルケン）である。

[0082] 異性化反応させる工程において、原料化合物のアルケンを反応させて、そのC-C二重結合が、隣の2位に移動し、2位に二重結合を有するアルケンを製造する。

[0083] 目的化合物のアルケンは、好ましくは、パーフルオロアルケンである。パーフルオロアルケンは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキル基を有するアルケンである。

[0084] 目的化合物のアルケンは、好ましくは、炭素数1～20、より好ましくは、炭素数1～12、更に好ましくは、炭素数1～6、特に好ましくは、炭素数1～4、最も好ましくは、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を有する。

[0085] パーフルオロアルキル基は、好ましくは、直鎖状、又は分枝鎖状のパーフルオロアルキル基である。パーフルオロアルキル基は、好ましくは、トリフルオロメチル基（CF_3-）、及びペンタフルオロエチル基（C_2F_5-）である。

[0086] 目的化合物のアルケンは、原料化合物のアルケン、好ましくは、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンから、効率良く、異性化反応が進み、高い転化率、収率及び／又は高い選択率で、製造する事が出来る点で、好ましくは、炭素数4化合物（C_4化合物）～炭素数8化合物（C_8化合物）であり、より好ましくは、C_4化合物である。

[0087] 目的化合物のアルケンは、好ましくは、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンである。

[0088] 目的化合物のアルケンは、単独で用いる事も出来、2種以上を組合せて用い

る事も出来る。市販品のアルケンを使用しても良い。

[0089] 好ましい異性化反応

本開示の異性化反応させる工程は、好ましくは、原料化合物のアルケンとして、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンを、異性化し、目的化合物のアルケンとして、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを製造する。

[0090] 異性化反応終了後は、必要に応じて常法に従って、精製処理を行い、目的化合物を得ることができる。

[0091] (4) アルケンを含む組成物

本開示の組成物は、好ましい態様として、

1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（CF_3-CF=CF-CF_3）；

1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（CF_2=CF-CF_2-CF_3）；及び

オクタフルオロシクロブタン（c-C_4F_8）；を含有する。

[0092] 組成物は、好ましくは、エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、又はクリーニングガスとして用いられる。

[0093] 本開示の製造方法に依り、異性化反応させる工程において、異性化されたアルケンとして、炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンを得る事が出来る。目的化合物の炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンと、原料化合物の炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンとを含有する組成物の形で得られる事もある。

[0094] 組成物においては、組成物の総量を100mol%として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンの含有量は、好ましくは、80mol%以上99.9mol%以下であり、より好ましくは、90mol%以上99.9mol%以下であり、更に好ましくは、95mol%以上99.9mol%以下であり、特に好ましくは、99mol%以上99.9mol%以下である。

[0095] 組成物は、組成物の総量を100mol%として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンの含有量は、好ましくは、80mol%以上であり、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン及びオクタフルオロシクロブタンの含有量は、好ま

しくは、20mol%以下である。

[0096] 本開示の製造方法に依れば、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを高い選択率で得る事が出来、その結果、組成物中の1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン以外の成分を少なくする事が可能である。その為、本開示の製造方法に依れば、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを得る為の精製を効率良く行う事が出来る。

[0097] 組成物は、好ましくは、半導体、液晶等の最先端の微細構造を形成する為のエッチングガス、冷媒、熱移動媒体等として用いられる。アルケンを含む組成物は、好ましくは、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、クリーニングガス等の各種用途に有効利用できる。

[0098] デポジットガスとは、エッチング耐性ポリマー層を堆積させるガスである。

[0099] 有機合成用ビルディングブロックとは、反応性が高い骨格を有する化合物の前駆体となり得る物質を意味する。1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを含む組成物と$CF_3Si(CH_3)_3$等の含フッ素有機ケイ素化合物とを反応させると、CF_3基等のフルオロアルキル基を導入して、洗浄剤や含フッ素医薬中間体と成り得る物質に変換する事が可能である。

[0100] 以上、本開示の実施形態を説明した。

[0101] 本開示の実施態様は、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能である。

実施例

[0102] 以下に実施例を挙げ、本開示を具体的に説明する。

[0103] 本開示は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

[0104] 実施例

原料化合物：1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（$CF_2=CF-CF_2-CF_3$）

目的化合物：1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（$CF_3-CF=CF-CF_3$）

ガスクロマトグラフィー：島津製作所社製、製品名「GC-2014」

NMR：JEOL社製、製品名「400YH」

[0105] （1）バッチ反応に依る異性化反応

金属製反応容器に触媒を加え、蓋をして密閉系にした後、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（原料化合物）を仕込んだ。その後、25℃（室温）で撹拌し、異性化反応を開始した。適宜サンプリングを行い、反応系内で組成に変化が無くなった時をフッ素化終了とした。

[0106] その後、ガスクロマトグラフィーを用いてガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC／MS）により質量分析を行い、NMRを用いてNMRスペクトルによる構造解析を行った。質量分析、構造解析に依り、目的化合物として、目的化合物として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンの生成を確認した。

[0107] 表1：実施例1、バッチ反応（触媒のフッ素化有り）

金属製反応容器に触媒として、アルミナを加え、蓋をして密閉系にした後、フッ素化剤のR22（クロロジフルオロメタン）を仕込み、その後室温で撹拌し、触媒のフッ素化を進行させた。

[0108] 反応終了後、質量分析、構造解析の結果から、目的化合物として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンが生成した事が確認出来た。

[0109] 異性化反応には、オクタフルオロシクロブタン（c-C_4F_8、C318）が生成された。

[0110] 表1：実施例2～12、バッチ反応（触媒のフッ素化無し）

金属製反応容器に、触媒として、アルミナ、酸化チタン、Fe_2O_3、シリカアルミ、ゼオライト、酸化クロム、又は塩化アルミニウムを加え、蓋をして密閉系にした後、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンを仕込んだ。

[0111] 反応終了後、質量分析、構造解析の結果から、目的化合物として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンが生成した事が確認出来た。

[0112] 異性化反応には、オクタフルオロシクロブタン（c-C_4F_8、C318）が生成された。

[0113] 各実施例の結果を以下の表1に示す。

[0114] 実施例の結果（表1）から、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンを、ルイス酸触媒の存在下、異性化反応を行い、目的化合物として、1,1,1,2,3

,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを高い転化率、収率及び／又は高い選択率で製造することが出来た。

[0115]

[表1]

表1

バッチ反応 25℃	触媒の種類	触媒のフッ素化処理	触媒の添加量 (mol%)	原料化合物パーフルオロ-1-ブテン仕込量 (g)	原料化合物パーフルオロ-1-ブテンからの転化率 (mol%)	目的化合物パーフルオロ-2-ブテンの選択率 (mol%)	c-C_4F_8 (C318)の選択率 (mol%)	その他の生成物 (mol%)
実施例1	アルミナ	有り	5	20	99.9	99.53	0.047	0.42
実施例2	アルミナ	無し	1	20	61.0	99.66	0.021	0.32
実施例3	アルミナ	無し	5	20	99.9	99.14	0.033	0.83
実施例4	アルミナ	無し	10	20	99.9	99.38	0.035	0.59
実施例5	アルミナ	無し	15	20	99.9	99.41	0.041	0.55
実施例6	アルミナ	無し	20	20	99.9	99.52	0.033	0.45
実施例7	酸化チタン	無し	5	20	99.9	99.31	0.022	0.67
実施例8	Fe_2O_3	無し	5	20	99.9	99.45	0.032	0.52
実施例9	シリカアルミ	無し	5	20	99.9	99.49	0.023	0.49
実施例10	ゼオライト	無し	5	20	99.9	99.32	0.033	0.65
実施例11	酸化クロム	無し	5	20	99.9	99.55	0.030	0.42
実施例12	塩化アルミニウム	無し	5	20	99.9	99.61	0.019	0.37

[0116] (2) 気相流通式反応に依る異性化反応

気相流通式反応の時は、圧力を常圧とし、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（原料化合物）とルイス酸触媒との接触時間（W／F_0）を、11g・sec／cc（%）、22g・sec／cc（%）、又は44g・sec／cc（%）と成る様に、反応器に原料化合物を流通させた。

[0117] 反応は気相連続流通式で進行させた。

[0118] 反応器を、25℃（室温）、又は100℃で加熱して、異性化反応を開始した。

[0119] 反応開始後、1時間後に除害塔を通った留出分を集めた。

[0120] その後、ガスクロマトグラフィーを用いてガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC／MS）により質量分析を行い、NMRを用いてNMRスペクトルによる構造解析を行った。質量分析、構造解析に依り、目的化合物として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンの生成を確認した。

[0121] 表2：実施例1～18、気相反応（触媒のフッ素化有り）

反応管であるSUS配管に触媒を加え、窒素雰囲気下、乾燥した後、圧力を常圧、温度を300℃まで昇温した。温度が300℃で一定になった後、フッ素化剤のR22（クロロジフルオロメタン）を1時間流通させた。その後、温度を25℃（室温）まで下げ、異性化反応を開始した。25℃（室温）に成った後、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンを、W/Fを44g・sec/ccと成る様に流通させた。

[0122] 反応終了後、質量分析、構造解析の結果から、目的化合物として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンが生成した事が確認出来た。

[0123] 異性化反応には、オクタフルオロシクロブタン（c-C_4F_8、C318）が生成された。

[0124] 表2：実施例19～21、気相反応（触媒のフッ素化無し）

反応管であるSUS配管に触媒を加えた。窒素雰囲気下、乾燥した後、圧力を常圧、室温で、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンを、W/Fを44g・sec/ccと成る様に流通させた。反応器を、25℃（室温）、又は100℃で加熱して、異性化反応を開始した。

[0125] 反応終了後、質量分析、構造解析の結果から、目的化合物として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンが生成した事が確認出来た。

[0126] 異性化反応には、オクタフルオロシクロブタン（c-C_4F_8、C318）が生成された。

[0127] 各実施例の結果を以下の表2に示す。

[0128] 表2において、接触時間（W／F）は、流通する原料ガスをどの程度の速度で流すか、即ち、触媒及び原料ガスが接触する時間を意味する。

[0129] 実施例の結果（表2）から、1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテンを、ルイス酸触媒の存在下、異性化反応を行い、目的化合物として、1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテンを高い転化率、収率及び／又は高い選択率で製造することが出来た。

[0130]

[表2]

表2

気相流通反応	触媒の種類	触媒のフッ素化処理	反応温度（℃）	接触時間 W/F（g・sec/cc）	原料化合物パーフルオロ-1-ブテンからの転化率（mol%）	目的化合物パーフルオロ-2-ブテンの選択率（mol%）	c-C_4F_8（C318）の選択率（mol%）	その他の生成物（mol%）
実施例1	アルミナ	有り	25	44	100	99.87	0.037	0.093
実施例2	アルミナ	有り	25	22	100	99.88	0.038	0.082
実施例3	アルミナ	有り	25	11	100	99.52	0.036	0.444
実施例4	アルミナ	有り	100	44	100	99.84	0.008	0.152
実施例5	アルミナ	有り	100	22	100	99.79	0.041	0.169
実施例6	アルミナ	有り	100	11	100	99.78	0.003	0.217
実施例7	酸化チタン	有り	25	44	100	99.55	0.080	0.370
実施例8	酸化チタン	有り	25	22	100	99.00	0.080	0.920
実施例9	酸化チタン	有り	25	11	100	99.02	0.064	0.916
実施例10	シリカアルミ	有り	25	44	100	99.83	0.080	0.090
実施例11	シリカアルミ	有り	25	22	100	99.57	0.080	0.350
実施例12	シリカアルミ	有り	25	11	100	99.78	0.038	0.182
実施例13	ゼオライト	有り	25	44	100	99.76	0.096	0.144
実施例14	ゼオライト	有り	25	22	100	99.78	0.038	0.182
実施例15	ゼオライト	有り	25	11	100	99.98	0.018	0.002
実施例16	酸化クロム	有り	25	44	100	99.98	0.018	0.002
実施例17	酸化クロム	有り	25	22	100	99.78	0.038	0.182
実施例18	酸化クロム	有り	25	11	100	99.88	0.028	0.092
実施例19	アルミナ	無し	25	44	100	99.84	0.035	0.125
実施例20	アルミナ	無し	25	22	100	99.81	0.037	0.153
実施例21	アルミナ	無し	25	11	100	99.62	0.036	0.344

請求の範囲

[請求項1] 炭素数4以上で、2位に二重結合を有するアルケンの製造方法であって、

炭素数4以上で、1位に二重結合を有するアルケンを、ルイス酸触媒の存在下で、異性化反応させる工程を含む、製造方法。

[請求項2] 1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（CF_3-CF=CF-CF_3）の製造方法であって、

1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（CF_2=CF-CF_2-CF_3）を、ルイス酸触媒の存在下で、異性化反応させる工程を含む、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記異性化反応させる工程を、気相で行う、請求項1又は2に記載の製造方法。

[請求項4] 1,1,1,2,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブテン（CF_3-CF=CF-CF_3）；

1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-1-ブテン（CF_2=CF-CF_2-CF_3）；及び

オクタフルオロシクロブタン（c-C_4F_8）；を含有する、組成物。

[請求項5] エッチングガス、冷媒、熱移動媒体、デポジットガス、有機合成用ビルディングブロック、又はクリーニングガスとして用いられる、請求項4に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/027340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 17/358(2006.01)i; ***B01J 21/04***(2006.01)i; ***B01J 21/06***(2006.01)i; ***B01J 21/12***(2006.01)i; ***B01J 23/26***(2006.01)i; ***B01J 23/745***(2006.01)i; ***B01J 27/125***(2006.01)i; ***B01J 29/06***(2006.01)i; ***C07B 61/00***(2006.01)i; ***C07C 21/18***(2006.01)i; ***C07C 23/06***(2006.01)i; ***C09K 5/04***(2006.01)i; ***C09K 13/00***(2006.01)i

FI: C07C17/358; C07C21/18; C07C23/06; C09K5/04 F; C09K13/00; B01J21/04 Z; B01J21/06 Z; B01J21/12 Z; B01J23/26 Z; B01J23/745 Z; B01J29/06 Z; B01J27/125 Z; C07B61/00 300

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C17/00; B01J21/00; B01J23/00; B01J27/00; B01J29/00; C07C21/00; C07C23/00; C09K5/00; C09K13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-197147 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 31 August 1987 (1987-08-31) claims, example 2	1
X	US 4749819 A (SHELL OIL COMPANY) 07 June 1988 (1988-06-07) claim 1, example 4, table 9	1
X	US 5304695 A (MOBIL OIL CORPORATION) 19 April 1994 (1994-04-19) claim 1, example 3, table 7	1
X	US 5177281 A (MOBIL OIL CORPORATION) 05 January 1993 (1993-01-05) claim 1, examples 15-22	1
X	JP 55-130926 A (DAIKIN IND LTD) 11 October 1980 (1980-10-11) claims, examples 1-7	1-3
Y		4-5

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 September 2022	**04 October 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 55-133321 A (DAIKIN IND LTD) 17 October 1980 (1980-10-17) claims, examples 1-3	1-3
Y		4-5
Y	JP 2002-505311 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 February 2002 (2002-02-19) paragraphs [0002]-[0004]	4-5
X	FILYAKOVA, T. I. et al. Isomeric transformations of polyfluorobutenes in the presence of alkali metal fluorides. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya. 1979, (12), pp. 2789-2791 p. 2789, reaction formula	1-3
Y		4-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/027340

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-197147 A	31 August 1987	US 4684760 A claims 1-14, example 2 EP 234498 A2	
US 4749819 A	07 June 1988	(Family: none)	
US 5304695 A	19 April 1994	(Family: none)	
US 5177281 A	05 January 1993	(Family: none)	
JP 55-130926 A	11 October 1980	(Family: none)	
JP 55-133321 A	17 October 1980	(Family: none)	
JP 2002-505311 A	19 February 2002	WO 1999/044973 A1 p. 1, lines 9-37 EP 1062194 A1 CN 1292773 A KR 10-2001-0041583 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/027340

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 17/358(2006.01)i; B01J 21/04(2006.01)i; B01J 21/06(2006.01)i; B01J 21/12(2006.01)i; B01J 23/26(2006.01)i; B01J 23/745(2006.01)i; B01J 27/125(2006.01)i; B01J 29/06(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i; C07C 23/06(2006.01)i; C09K 5/04(2006.01)i; C09K 13/00(2006.01)i

FI: C07C17/358; C07C21/18; C07C23/06; C09K5/04 F; C09K13/00; B01J21/04 Z; B01J21/06 Z; B01J21/12 Z; B01J23/26 Z; B01J23/745 Z; B01J29/06 Z; B01J27/125 Z; C07B61/00 300

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C17/00; B01J21/00; B01J23/00; B01J27/00; B01J29/00; C07C21/00; C07C23/00; C09K5/00; C09K13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 62-197147 A (フィリップス　ピトローリアム　カンパニー) 31.08.1987 (1987-08-31) 特許請求の範囲、実施例２	1
X	US 4749819 A (SHELL OIL COMPANY) 07.06.1988 (1988-06-07) クレーム１、実施例４，表９	1
X	US 5304695 A (MOBIL OIL CORPORATION) 19.04.1994 (1994-04-19) クレーム１、実施例３、表７	1
X	US 5177281 A (MOBIL OIL CORPORATION) 05.01.1993 (1993-01-05) クレーム１、実施例１５－２２	1
X	JP 55-130926 A (ダイキン工業株式会社) 11.10.1980 (1980-10-11) 特許請求の範囲、実施例１－７	１－３
Y		４－５

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
22.09.2022	04.10.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
前田　憲彦 4H 8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 55-133321 A (ダイキン工業株式会社) 17.10.1980 (1980-10-17) 特許請求の範囲、実施例１－３	1-3
Y		4-5
Y	JP 2002-505311 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 19.02.2002 (2002-02-19) ［０００２］－［０００４］	４－５
X	FILYAKOVA, T. I. et al., Isomeric transformations of polyfluorobutenes in the presence of alkali metal fluorides, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1979, (12), P.2789-2791 第２７８９頁の反応式	１－３
Y		４－５

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/027340

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-197147 A	31.08.1987	US 4684760 A クレーム１－14、実施例2 EP 234498 A2	
US 4749819 A	07.06.1988	（ファミリーなし）	
US 5304695 A	19.04.1994	（ファミリーなし）	
US 5177281 A	05.01.1993	（ファミリーなし）	
JP 55-130926 A	11.10.1980	（ファミリーなし）	
JP 55-133321 A	17.10.1980	（ファミリーなし）	
JP 2002-505311 A	19.02.2002	WO 1999/044973 A1 第１頁の第９－３７行 EP 1062194 A1 CN 1292773 A KR 10-2001-0041583 A	